

DERWENT-ACC-NO: 1973-41238U
DERWENT-WEEK: 197329
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low grade propylene polymerization - using
boric fluoride catalyst, in
paraffin or propylene low polymer solvent

PATENT-ASSIGNEE: NISSAN CHEM IND LTD[NISC]

PRIORITY-DATA: 1969JP-0085862 (October 27, 1969)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE
LANGUAGE	PAGES
	MAIN-IPC

JP 73023405 B
000

N/A

N/A

INT-CL (IPC): B01J011/00; C07C003/18 ;
C07C011/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 73023405B

BASIC-ABSTRACT: Process for producing di- tri- or
tetramer olefin consisting
mainly of nonene, using as a catalyst a boric
fluoride complex; is conducted in
3-15C paraffin solvent or using as solvent part of
the propylene low polymer.
This way, the reaction rate can be improved and the
ratio of trimer as a main
component increases because the solvent increases
the solubility of the
catalyst in the propylene phase. Suitable
catalysts include a boric fluoride
complex where ROH, ROR', RCOOH or two of them are
added as ligands.

TITLE-TERMS:

LOW GRADE PROPYLENE BORIC FLUORIDE CATALYST
PARAFFIN PROPYLENE LOW POLYMER
SOLVENT

DERWENT-CLASS: A17

CPI-CODES: A01-D13; A02-A04; A02-A07; A04-G03A;
A10-B08;

Multipunch Codes: 012 03& 039 041 046 050 277 311
316 355 680 689 691 012 03-
041 046 053 250 263 277 343 360 689 724

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 07 c 11/02

16 B 121

C 07 c 3/18

16 B 120.18

B 01 j 11/00

13(9) G 421

特 許 公 報

昭48-23405

⑨ 公告 昭和48年(1973)7月13日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

④ プロピレンの低次重合法

① 特 願 昭44-85862

② 出 願 昭44(1969)10月27日

③ 発 明 者 赤林宏

東京都北区豊島5の1の26日産
化学工業株式会社研究所内

同 小川佳久

同所

同 小林太柱

同所

同 小沢恒雄

同所

同 石井敏博

同所

④ 出 願 人 日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3の7の1

⑤ 代 理 人 弁理士 中松潤之助 外3名

図面の簡単な説明

図は溶媒の有無による転化率と時間との関係を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明は、フッ化ホウ素錯体を触媒とするプロピレンの低次重合によりノネンを主成分とする2～4量体オレフィンを製造する方法の改良に係るもので、この反応をパラフィンまたはプロピレン低次重合生成物の一部を溶媒として行うことを特徴とするものである。

本発明者らは、プロピレンの低次重合において、30 脂肪族アルコール、エーテルまたは酸を単独に、あるいは前二者を同時に配位子とする三フッ化ホウ素錯体を触媒として使用することにより、高収率でヘキセン、ノネンおよびドデセンを得ることに成功した。

本発明の目的は、この低次重合の際に、溶媒として炭素数3～15のパラフィンまたはプロピレ

2

ン低次重合生成物中の4量体以上の重合体を使用することにより、反応速度を増大せしめると同時に、2～4量体の収率を向上せしめ、更に2～4量体の分布を変え、主生成物たる3量体の比率を向上せしめることにある。

さきに挙げた三フッ化ホウ素錯体を触媒とする無溶媒下の反応においては、2～4量体の収率および2～4量体の分布は、反応の転化率によつてほぼ規定され、反応温度、反応圧力、反応時間および触媒量を変化せしめても、本質的な差異を生じない。しかるに、本発明の方法により炭素数3～15のパラフィンまたはプロピレン低次重合生成物中の4量体以上の重合体を溶媒として使用するならば、いかなる転化率において比較しても無溶媒の場合よりも2～4量体の収率が高く、かつ主生成物たる3量体により有利な生成物分布が得られる。また他の条件を一定とするならば、同一転化率に到達せしめるに要する時間は無溶媒下におけるよりも短い。

20 上記の効果は、溶媒が触媒のプロピレン相への溶解度を増大させることに起因する。すなわち、さきに述べた三フッ化ホウ素錯体を触媒とするプロピレンの低次重合において、溶媒を使用せずに原料プロピレンに対して適当な容積を有する反応器を使用するならば、気相に存在するプロピレンは無視することができ、反応系はプロピレンおよびその重合体を主とする液相Aと触媒を主とする液相Bとより成る不均一系とみなすことができ、触媒はA相に対しかなりの溶解度を示す。而して反応はA相に溶解した触媒の作用によりA相内で起こるものと、B相に溶解したプロピレンによりB相内で起こるものがあり、B相内の反応はA相内のそれに比し、高重合体の生成に有利である。これに対し、さきに挙げた溶媒を添加する場合に35 は溶媒はプロピレンおよびその重合体と均一相A'を形成するが、触媒のA'相への溶解度はA相に対するそれよりも大であるので、本発明で企図する

(2)

特公 昭48-23405

3

反応に有効に関与する触媒を増加せしめると共にB相を著しく減少することができ、また反応条件によつてこれを消失せしめることができ、高重合体の生成が抑制される。

以下本発明の方法を具体的に説明する。溶媒は炭素数3～15のパラフィンおよびプロピレン低重合体中の4量体以上の重合体の任意の単一物質あるいはこれらの2種以上の混合物を使用する。而してこのパラフィンは分枝の有無を問わない。反応系における溶媒量は通常原料プロピレンの同量以下とする。

上記の溶媒の効果は触媒の三フッ化ホウ素錯体として次に示されるもののいずれを使用した場合にも認められる。すなわち、触媒はROH, ROR'およびRCOOH(RおよびR'は炭素数1～3の同一又は互に異なるアルキル基を示す)で表わされる脂肪族アルコール、エーテルおよび酸を単独にあるいはこの内の2種を同時に配位子とする三フッ化ホウ素錯体である。この触媒の使用量は原料プロピレンに対し三フッ化ホウ素として通常15重量%以下で充分である。触媒量の増加は反応速度の増大をもたらすが、生成物分布に対してはほとんど影響を与えない。反応温度は常温ないし200℃の範囲で選択できるが、特に70～100℃で好ましい結果が得られる。反応圧力は、反応系組成により定まる蒸気圧で差しつかえない。反応は攪拌槽型反応器による回分式あるいは攪拌槽型または管型反応器による連続式のいずれでも行なうことができる。

以下実施例につき説明する。

実施例 1

200mlステンレス鋼製回転攪拌式オートクレブを使用し、これにプロピレン50g、 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 7.3g(プロピレンに対し BF_3 換算7.5%)を仕込み90℃で回分式反応を行なつた。更に上記と同じ反応系にプロパンまたはn-ドデカン30gを加えて反応を行ない、図に示される如き反応時間と転化率との関係を得た。即ち転化率60%に到達せしめるに要する時間は無溶媒下で90分、プロパン存在下で54分、n-ドデカン存在下で60分であつた。転化率60%における生成物分布は下表に示す通りであつた。

4

溶 媒	生成物分布(重量%)			
	2量体	3量体	4量体	その他
無	5.2	56.2	29.5	9.1
プロパン	7.1	62.7	25.2	5.0
n-ドデカン	6.4	61.0	27.2	5.4

実施例 2

実施例1と同一のオートクレブを使用し、同様にしてプロピレン50gを、

$\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 8.6g(プロピレンに対し BF_3 換算7.5%)およびn-ヘキサン30gの存在下に80℃で100分重合せしめた結果、転化率は55.1%、2, 3, 4量体およびその他の選択率はそれぞれ7.2, 63.5, 24.5, および4.8重量%であつた。無溶媒下で同様の反応を行なつた結果、同一の転化率に到達せしめるに要する時間は170分であり、その際の2, 3, 4量体およびその他の選択率は6.5, 54.6, 32.8, および6.1重量%であつた。

実施例 3

実施例1と同一のオートクレブを使用し、同様にしてプロピレン50gを、 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 7.8g(プロピレンに対し BF_3 換算7.5%)およびプロピレン5量体水添物30gの存在下に80℃で100分重合せしめた結果、転化率は43.4%、2, 3, 4量体およびその他の選択率はそれぞれ6.8, 65.0, 25.1および3.1重量%であつた。無溶媒下で同様の反応を行なつた結果、同一の転化率に到達せしめるに要する時間は140分であり、その際の2, 3, 4量体およびその他の選択率は3.0, 60.8, 28.5および7.7重量%であつた。

実施例 4

実施例1と同一のオートクレブを使用し、同様にしてプロピレン50gを、 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 7.3g(プロピレンに対して BF_3 換算7.5%)およびプロピレンの4量体以上の重合体の混合物(4～8量体を含み4, 5, 6, 7および8量体の比率は、それぞれ39.5, 39.4, 13.2, 5.5および2.3重量%である)30gの存在下に80℃で240分重合せしめた結果、転化率は63.0%、2, 3, 4量体およびその他の選択率

(3)

特公 昭 48-23405

5

はそれぞれ 9.9、60.8、25.3 および 4.0 重量 % であつた。無溶媒で同様の反応を行なつた結果、同一の転化率に到達せしめるに要する時間は 290 分であり、その際の 2、3、4 量体およびその他の選別率は 4.1、56.8、30.1 および 9.1 重量 % であつた。

実施例 5

1 ℓ ステンレス鋼製回転攪拌式オートクレーフを使用し、連続式により反応を行なつた。触媒は三フッ化ホウ素が 4.4 重量 % を占め、残部をメチルイソプロピルエーテルおよびメタノールが 2:1 の重量比で占める組成のものを、プロピレンに対し、三フッ化ホウ素換算 4 重量 % 使用した。溶媒としてプロピレン 5 量体をプロピレンに対して 60 重量 % 使用し、温度 80°C、圧力 30 kg/cm² 平均滞留時間 10 分の条件で反応を行なつた結果、転化率は 65.4%、2、3、4 量体およびその他

6

の選別率は、それぞれ 9.5、60.6、25.1 および 4.8 重量 % であつた。無溶媒下で同様の反応を行なつた結果、同一の転化率に到達せしめるに要する平均滞留時間は 13 分であり、その際の 2、3、4 量体およびその他の選別率はそれぞれ 2.6、48.6、36.1 および 12.7 重量 % であつた。

⑦特許請求の範囲

1 一般式 ROH、ROH', RCOOH および RCOOR (R および R' は炭素数 1~3 の同一又は互に異なるアルキル基を示す) で表わされる脂肪族アルコール、エーテル、酸及びエステルを単独に、あるいはそれらの組合せを配位子とする三フッ化ホウ素錯体を触媒としてプロピレンを重合させ、2~4 量体を得るに当り、炭素数 3~15 のパラフィンまたはプロピレン低次重合生成物中の 4 量体以上の重合体を溶媒として使用することを特徴とするプロピレンの低次重合法。

